

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-061256

(43)Date of publication of application : 17.03.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
G03G 5/05

(21)Application number : 61-206571

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.09.1986

(72)Inventor : KO MASAOKI
KIMURA TOMOHIRO
NAKAGAWA MASARU
TANAKA SHIGETO
TOMA HITOSHI
HISAMURA MASABUMI

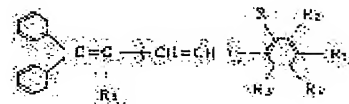
(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the mechanical durability and cleaning characteristic of a photosensitive body and to eliminate accumulation of residual potential due to repetitive use by incorporating a lubricant and a stilbene compd. to at least the surface of a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A lubricant (A) and a stilbene compd. (B) are contained in at least the surface of a photosensitive layer.

Preferred A component is fluorine- contg. resin powder, polyolefin resin powder, silicone resin powder, or fluorocarbon, and preferred B component is a compd. expressed by the formula, wherein R1W5 are H, halogen, alkyl, or necessary residues for forming a polycyclic or heterocyclic ring together with a benzene ring by combining \geq one among R1 with R2; R3 with R4; and R4 with R5. R6 is H, or alkyl (substituted) phenyl; m is 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61256

⑬ Int. Cl.⁴G 03 G 5/06
5/05

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7381-2H
7381-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭61-206571

⑰ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑱ 発 明 者	弘 正 明	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	木 村 知 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	中 川 勝	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	田 中 成 人	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	当 麻 均	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	久 村 正 文	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 丸 島 儀一		

明 細 書

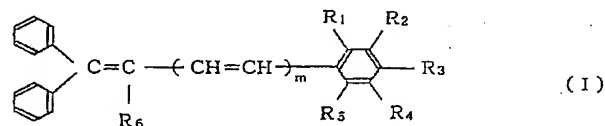
一 般 式

1. 発 明 の 名 称

電子写真感光体

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- 1) 少なくとも感光層の表面に、潤滑剤およびスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。
- 2) 前記潤滑剤が、フッ素系樹脂粉体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 3) 前記潤滑剤が、ポリオレフィン系樹脂粉体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 4) 前記潤滑剤が、シリコン樹脂粉体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 5) 前記潤滑剤が、フッ化カーボンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 6) 前記スチルベン系化合物が



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、

アルコキシ基または $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_7 \\ \text{R}_8 \end{matrix}$ (R_7 および R_8 はそ

れぞれ水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアリール基を表わすか、あるいは R_7 と R_8 とが結合して環を形成してもよい。但し R_7 と R_8 とが共に水素原子となることはない。) を表わすか、あるいは、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、および R_4 と R_5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環またはヘテロ環を形成するのに必要な残基を表わす。 R_6 は水素原子、アルキル基または置換され

ていてもよいフェニル基を表わす。m は 0 又は 1 である。]

で示される特許請求の範囲第 1 項記載の電子写真感光体。

7) 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有する特許請求の範囲第 1 項記載の電子写真感光体。

8) 前記感光層が電荷発生物質を含有する特許請求の範囲第 1 項記載の電子写真感光体。

9) 潤滑剤を含有する感光層において、前記潤滑剤の含有率が 1~50 重量 % である特許請求の範囲第 1 項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRT プリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野に広く用いることができる電子写真感光体に関するものであり、更に詳しくは高感度で耐久性の優れた電子写真感光体に関するものである。

型性、撥水性も加え、トナー融着等を防止するために潤滑剤を感光体表面層に分散させると有効であることは公知である。

しかしながら、潤滑剤を表面層に分散させることによって光の透過率が減少したり、潤滑剤の分散性を改質するために補助的に用いる分散剤等の影響によって感度低下が引き起こされたり、また帯電露光を繰り返した際に明部電位が変動し安定性に欠けてしまう。などの問題が発生し、高耐久性でかつ高感度で繰り返し使用時に安定した特性を有する感光体の実用化が難しいのが現状であった。

(本発明が解決しようとする問題点)

本発明は前記の要求に応える高耐久性を有する電子写真感光体を提供するものである。即ち、本発明の目的は摺擦による表面の摩耗やひっかき傷の発生などに対して耐久性を有し、画像ボケのない高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的はクリーニング性が良好で感光体表面層への

(従来の技術)

電子写真感光体の光導電材料として、近年、種々の有機光導電材料の開発が進み実用化がなされているが、これらの感光体は一般的に耐久性が低いことが 1 つの大きな欠点である。耐久性としては、感度、残留電位、帯電能、画像ボケなどの電子写真物性面の耐久性、および摺擦による感光体表面の摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性に大別されるが、特に機械的耐久性に劣ることが感光体の寿命を決定する大きな要因となっており、機械的耐久性の優れた感光体の開発が望まれている。また、感光体の表面層は、特に高湿下、コロナ帯電時に生ずるオゾンによって生成する低抵抗物質の付着、あるいはトナーのクリーニング不良に基づくフイルミング、融着といった画質劣化を引き起こす要因を持っており、そのため前記の機械的耐久性とともに、各種の付着物に対する離型性も求められている。

このような要求を満たすために、即ち、摩耗やひっかき傷に対する機械的耐久性を向上し、更に離

トナー付着のない高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的はくり返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

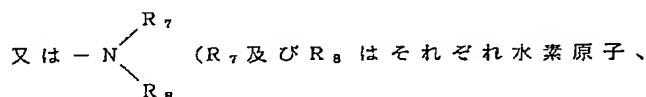
すなわち、本発明は少なくとも感光層の表面に潤滑剤およびスチルベン系化合物を含有することとを特徴とする電子写真感光体である。

本発明に用いられる潤滑剤は、電子写真感光体の感光層に含有されることによって感光層の潤滑性を付与させて、その結果、摺擦による摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性を向上させ、また各種付着物に対する離型性を付与できる。また本発明に用いられるスチルベン系化合物は、高感度で帯電露光を繰り返した際の明部電位の安定性に寄与できる、そしてこれらを組み合わせることによって初めて高耐久性の感光体の実用化が可能になった。

本発明に用いる代表的な潤滑剤は、例えば、フッ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコン樹脂粉体等の潤滑性樹脂粉体やフッ化カーボンなどが挙げられ、摩擦係数、撥水性、離型性の点から特にフッ素系樹脂粉体が好ましい。フッ素系樹脂粉体としては、例えば四フッ化エチレン樹脂粉体、三フッ化塩化エチレン樹脂粉体、六フッ化エチレンプロピレン樹脂粉体、フッ化ビニル樹脂粉体、フッ化ビニリデン樹脂粉体、フッ化二塩化エチレン樹脂粉体、およびそれらの共重合体粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特に四フッ化エチレン樹脂粉体、フッ化ビニリデン樹脂粉体が好ましい。

また、ポリオレフィン系樹脂粉体としては、例えばポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体、ポリブテン樹脂粉体、ポリヘキセン樹脂粉体などのホモポリマー樹脂粉体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体などのコポリマー樹脂粉体、これらとヘキセンなどの

エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、



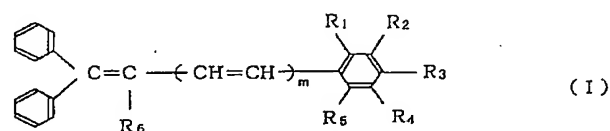
アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)、置換されていてもよいアラルキル基 (例えばベンジル基、フェニル基、ナフチルメチル基等) 又はアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基等) を表わすか、あるいは R_7 と R_8 とが結合して環 (例えばピペリジン環、ピロリジン環またはモルホリン環等) を形成してもよい。但し R_7 と R_8 とが共に水素原子となることはない。 R_7 及び R_8 で表わされるアラルキル基及びアリール基を置換する原子又は基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。) を表わすか、あるいは、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 及び

三元共重合体樹脂粉体、更にこれらの熱変成物の如きポリオレフィン系樹脂粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特にポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体が好ましい。

樹脂の分子量や粉体の粒径は適宜選択することができるが、粒径に関しては $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明に用いるスチルベン系化合物は、下記一般式 [I] で示される。

一般式



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、

R_4 と R_5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環 (例えばナフタレン環、アントラセン環等) 又はヘテロ環 (例えばカルバゾール環、ベンズカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ベンゾナフトフラン環等) を形成するのに必要な残基を表わす。

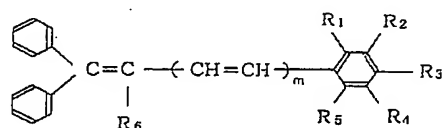
R_6 は水素原子、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等) 又は置換されていてもよいフェニル基を表わす。このフェニル基を置換する原子又は基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。

m は 0 又は 1 である。

[発明の具体的説明及び実施例]

前記一般式 [I] で示されるスチルベン系化合物の具体例を第1表に示す。

一般式



第 1 表

m = 0 の場合 (下記に記述のない R は -H を表わす)

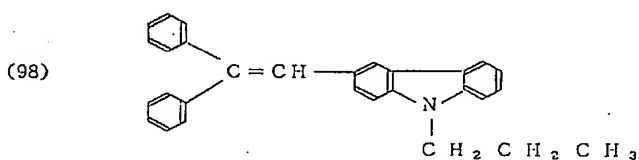
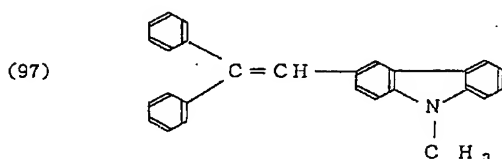
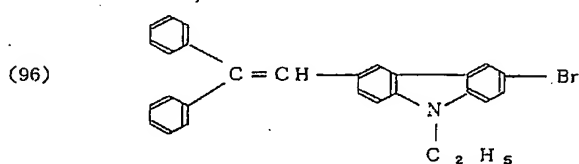
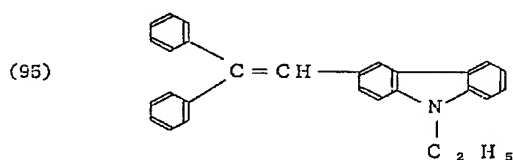
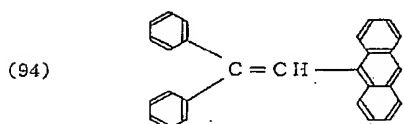
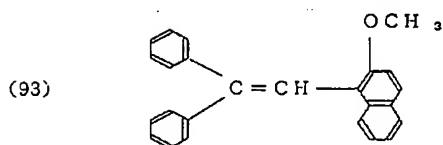
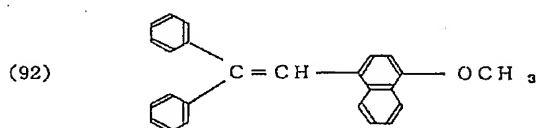
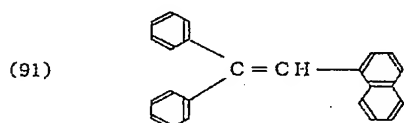
- (1) $R_3 = -CH_3$ $R_5 = -CH_3$
- (2) $R_3 = -CH_3$
- (3) $R_5 = -OC_2H_5$
- (4) $R_3 = -OCH_3$
- (5) $R_3 = -OCH_3$ $R_5 = -OCH_3$
- (6) $R_3 = -Cl$
- (7) $R_5 = -C_6H_5$
- (8) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_4 = -CH_3$
- (9) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_5 = -C_2H_5$
- (10) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_5 = -Cl$
- (11) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_4 = -Cl$
- (12) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_5 = -OCH_3$
- (13) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_5 = -OC_2H_5$
- (14) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_4 = -OCH_3$
- (15) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-CH_3)_2$
- (16) $R_3 = -N(CH_3)_2$ $R_6 = -C_6H_4-N(CH_3)_2$
- (17) $R_3 = -N(C_2H_5)_2$ $R_6 = -C_6H_4-N(C_2H_5)_2$
- (18) $R_3 = -N(CH_3)_2$ $R_5 = -Cl$
- (19) $R_3 = -N(C_2H_5)_2$ $R_5 = -CH_3$
- (20) $R_3 = -N(CH_3)_2$
- (21) $R_5 = -N(CH_3)_2$
- (22) $R_6 = -CH_3$
- (23) $R_3 = -N(CH_3)_2$ $R_6 = -CH_3$
- (24) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$
- (25) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$ $R_5 = -CH_3$
- (26) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-CH_3)_2$
- (27) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-C_2H_5)_2$
- (28) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-Cl)_2$
- (29) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-CH_3)_2$ $R_5 = -CH_3$
- (30) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-CH_3)_2$ $R_5 = -OCH_3$
- (31) $R_3 = -N(CH_2-C_6H_4-OCH_3)_2$ $R_5 = -OC_2H_5$
- (32) $R_5 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$
- (33) $R_4 = -N(CH_2-C_6H_4)_2$
- (34) $R_3 = -N(CH_3)CH_2-C_6H_5$
- (35) $R_3 = -N(C_2H_5)CH_2-C_6H_5$
- (36) $R_3 = -N(C_2H_5)CH_2-C_6H_4-OCH_3$
- (37) $R_4 = -N(CH_3)CH_2-C_6H_5$
- (38) $R_5 = -N(CH_3)CH_2-C_6H_5$
- (39) $R_3 = -N(C_6H_5)_2$
- (40) $R_3 = -N(C_6H_5-CH_3)_2$
- (41) $R_3 = -N(C_6H_5-C_2H_5)_2$
- (42) $R_3 = -N(C_6H_5-C_3H_7)_2$
- (43) $R_3 = -N(C_6H_4-C(CH_3)_3)_2$
- (44) $R_3 = -N(C_6H_4)_2-C_6H_4-CH_3$
- (45) $R_3 = -N(C_6H_4-CH_3)_2$
- (46) $R_3 = -N(C_6H_4)_2$
- (47) $R_5 = -N(CH_3)_2-C_6H_5$
- (48) $R_5 = -N(C_6H_4-OCH_3)_2$
- (49) $R_3 = -N(C_6H_4-OCH_3)_2$
- (50) $R_3 = -N(C_6H_4)_2-C_6H_4-OCH_3$
- (51) $R_4 = -N(C_6H_4-OCH_3)_2$
- (52) $R = -N(C_6H_4-CH_3)_2$
- (53) $R = -N(C_6H_4-Cl)_2$
- (54) $R = -N(C_6H_4-N(CH_3)_2)_2$
- (55) $R = -N(C_6H_4)_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$
- (56) $R = -N(CH_3)_2-C_6H_4-CH_3$
- (57) $R_3 = -N(CH_3)_2-C_6H_4-C_2H_5$
- (58) $R_3 = -N(CH_3)_2-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$

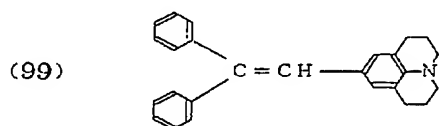
- (59) $R_3 = -N(C_2H_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
 (60) $R_3 = -N(CH_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
 (61) $R_3 = -N(C_2H_5)-\text{C}_6\text{H}_5$
 (62) $R_3 = -N(C_2H_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
 (63) $R_3 = -N(C_2H_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
 (64) $R_3 = -N(C_2H_5)-\text{C}_6\text{H}_4-N(C_2H_5)_2$
 (65) $R_3 = -N(C_3H_7)-\text{C}_6\text{H}_5$
 (66) $R_3 = -N(C_3H_7)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
 (67) $R_3 = -N(C_3H_7)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
 (68) $R_3 = -N(C_3H_7)-\text{C}_6\text{H}_4-N(CH_3)_2$
 (69) $R_3 = -N(C_3H_7)-\text{C}_6\text{H}_5$
 (70) $R_3 = -N(C_4H_9)-\text{C}_6\text{H}_4-N(CH_3)_2$
 (71) $R_5 = -N(CH_3)-\text{C}_6\text{H}_5$
 (72) $R_3 = -N\text{---}\text{C}_6\text{H}_{11}$
 (73) $R_3 = -N(C_2H_5)_2$
 (74) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$

- (75) $R_3 = -N(CH_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
 (76) $R_5 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 (77) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 (78) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
 (79) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
 (80) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
 (81) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$
 (82) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
 (83) $R_4 = -N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 (84) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 (85) $R_3 = -N(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2$
 (86) $R_3 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$

$m=1$ の場合 (下記に記述のない R は $-H$ を表す)

- (87) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -H$
 (88) $R_3 = -N(CH_3)_2$
 (89) $R_3 = -N(C_2H_5)_2$
 (90) $R_5 = -OCH_3$





ところで、スチルベン系化合物はそれ自身では低分子量で成膜性がないため、感光層を形成するには、成膜性を有する樹脂をバインダーとして併用して使用される。バインダー樹脂は成膜性のある高分子化合物であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キヤリヤ輸送を妨害しないことなどの点からポリメタクリル酸エステル類、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスルホンなどが好ましい。

このバインダー中に分散される潤滑剤の含有率は、表面層改質効果、光透過性、キヤリア移動性などの点から、潤滑剤が含まれている感光層の重量分率で1～50重量%が適当であり、特に2～15重量%が好ましい。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、基体

ビレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

潤滑剤の分散法としては一般的な分散手段、即ち、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いることができる。適当な溶剤に溶解したバインダーに潤滑剤を加えた後、上記分散法により分散する。この分散液に、バインダーとスチルベン系化合物とを溶剤に溶解した溶液を適量混合し、潤滑剤とスチルベン系化合物を含有する表面塗布液を得る。

塗工は、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法等の公知のコーティング法を用いて行なえばよい。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃で5分～2時間の範囲の時間で静止または送風下で行なうことができる。

以下実施例にて本発明を詳しく説明する。

としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、銅、ステンレス、バナジウム等を用いることができ、その他にアルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム－酸化スズ合金等を真空蒸着法によって被膜形成した層を有するプラスチックを適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチック等を用いることができる。

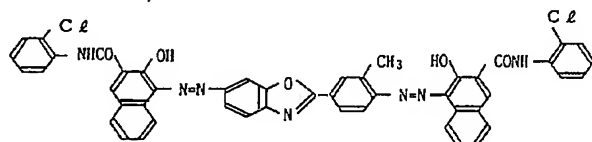
導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1 μm～40 μm、好ましくは、0.3 μm～3 μmが適当である。

電荷発生物質としては、例えばセレン－テルル、ビリリウム、チオビリリウム系染料、フクロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズ

実施例 1

80 φ × 360 mm のアルミニウムシリンダを基体とし、これにポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-8000、東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1 μm厚の下引き層をもうけた。



次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部（重量部、以下同様）、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレックBXL、積水化学製）6部およびシクロヘキサノン100部を1 φ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン50～100（適宜）部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の乾燥をして0.15 μm厚の電荷発生層を形成した。

次に潤滑剤としてフツ素系樹脂粉体であるポリ四フツ化エチレン粉体（商品名：ルブロンL-2ダイキン工業製）、電荷輸送物質として前記スチルベン系化合物No.1、結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を用意した。そしてポリカーボネート樹脂20部と前記スチルベン系化合物20部をシクロヘキサノン100部に溶解し、これに前記ポリ四フツ化エチレン粉体6部を加え、ステンレス製ボールミルで50時間分散し、その後THF20部を加えて電荷輸送塗布液を調整した。この液を前記電荷発生層上に塗布し、100℃90分熱風乾燥して20 μ m厚の電荷輸送層を形成した。

この様に製造した感光体をキヤノン製複写機NP-3525に装着し、暗部電位 V_D が700Vになる様に調整後3.5ルクス・秒の露光を与えた時の電荷 $V(L)$ を測定した。その後、20万枚の耐久試験を行ない、暗部電位 V_D 、明部電位 V_L の変化を測定した。第2表に結果を示す。又、同時に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等に

よる画像汚染は発生せず、常に鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量は1.5 μ mであった。

実施例2～6

実施例1のスチルベン系化合物に代えて、第1表に示したスチルベン系化合物（No.17, 50, 71, 90, 98）を用いて、他は同様にして感光体を製造し、同様にして評価を行なった。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であった。

実施例7, 8

実施例1のポリ四フツ化エチレン粉体に代えてポリフツ化ビニリデン粉体（カイナK-301F、ペンワルド製）を用い、スチルベン系化合物具体例No.1のスチルベン系化合物に代えて第1表に示すスチルベン系化合物No.40, 93を用いて他は同様にして感光体を製造、評価した。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であり膜厚減少量も2 μ m以内であった。

第2表

実施例	化合物No.	初期 -V _L (V)	20万枚後の電位	
			-V _D (V)	-V _L (V)
1	1	150	680	185
2	17	155	680	190
3	50	165	695	190
4	71	165	675	195
5	90	140	680	170
6	98	145	685	180
7	40	145	690	170
8	93	150	690	185

実施例9

実施例1で用いたジスアゾ顔料10部、ビスフェノールA型ポリカーボネート（商品名：ユーピロンS-2000、三菱ガス化学製）10部およびジクロルメタン50部、テトラヒドロフラン50部を1 ϕ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。

次に前記ポリカーボネート樹脂20部とスチルベン系化合物No.65の電荷輸送物質20部をジクロ

ルメタン50部とテトラヒドロフラン50部の混合溶剤中に溶解し、これにポリ四フツ化エチレン粉体6部を加えステンレスボールミルで50時間分散した。この分散液を前述のジスアゾ顔料分散液中に入れ、感光材溶液を調整した。

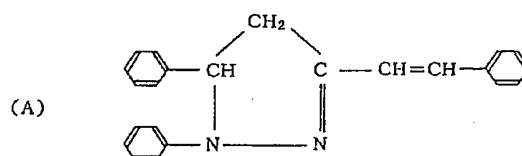
この感光材溶液を実施例1と同様にして作成した下引き層上に塗布し100℃60分乾燥させ20 μ m厚の感光層を形成した。

この感光体を実施例1と同様にして画像評価を行なったが、20万枚耐久後の画像は良好であった。

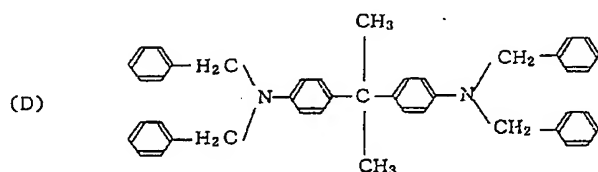
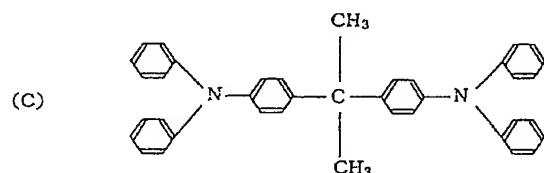
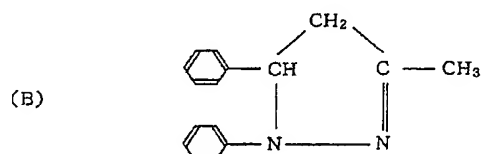
比較例1～3

実施例1のスチルベン系化合物に代えて、下記A～Gのスチルベン系化合物を用いて、他は同様にし

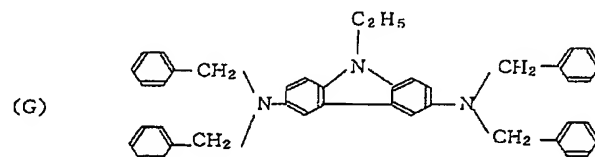
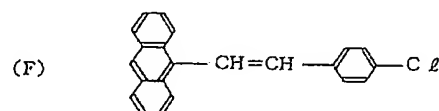
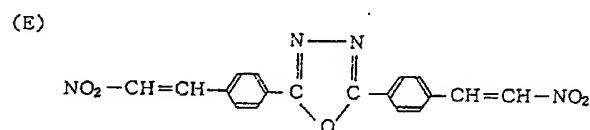
化合物No.



化合物No



化合物No



て感光体を製造した。測定結果を第3表に示したが、初期感度も低く、又耐久によるVL変化が大きいため耐久2万枚程度から画像上にカブリが発生し始め5万枚で全面カブリとなったため、評価を打ち切った。但し、トナー融着やキズ等による画像汚染は全く認められなかった。

比較例 4

スチルベン系化合物 No. 25、10部 ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）10部をシクロヘキサノン70部に溶解、電荷輸送層溶液を調整した。次にこの溶液を実施例1と同様にして作成した電荷発生層上に塗布し、100℃90分熱風乾燥して20μm厚の電荷輸送層を形成した。この様に製造した感光体を実施例1と同様に評価を行った（第3表）が、実施例1～8の感光体に比較し感光体の膜厚減少量が大きいため耐久とともにVDの低下、VLのアツプがおこり、耐久5万枚程度で画像にカブリが発生した。この時の膜厚減少量は5μmであった。又、耐久2万枚ごろからドラム傷がつきはじめ、それを原因とするトナー融

着がおこり、画像上に黒スジが発生した。

第 3 表

比較例	化合物No	初 期 -VL(V)	5万枚後の電位	
			-VD(V)	-VL(V)
1	A	245	765	445
2	B	260	770	455
3	C	270	755	470
4	D	265	760	460
5	E	240	760	440
6	F	285	750	480
7	G	270	770	465
8	25	150	605	310

実施例 10～12

潤滑剤としてポリオレフィン系樹脂粉体であるポリエチレン粉体（商品名：フローセン13142製鉄化学製）、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物 No. 2, 35, 82、結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を用いて、実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化を測定した。その結果を第4表に示す。ま

た、同時に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等による画像汚染は発生せず常に鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量は $2\mu\text{m}$ であった。

第 4 表

実施例	化合物No.	初 期 -V L(V)	20万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
10	2	150	675	190
11	35	145	680	190
12	82	155	680	195

比較例 5, 6

実施例10～12のスチルベン系化合物に代えて比較例1～3に記載のスチルベン系化合物A, Dを用いる以外は実施例10～12と同様な方法で感光体を製造した。電位変化の測定結果を第5表に示したが、比較例1～3と同様に初期感度も低く、耐久によるVL変化が大きいため、耐久2万枚程度からカブリが発生した。

比較例 7, 8

実施例13～15のスチルベン系化合物に代えて比較例1～3に記載のスチルベン系化合物B, Eを用いる以外は実施例13～15と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第7表に示したが、比較例1～3と同様に感度的にも低く、2万枚程度からカブリが発生した。

第 7 表

比較例	化合物No.	初 期 -V L(V)	5万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
7	B	265	775	450
8	E	255	770	440

実施例 16～18

潤滑剤としてフツ化カーボン(ダイキン工業製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No.3, 45, 86を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化の測定を行った。その結果を第8表に示す。20万枚耐久後の画像は良好であった。

第 5 表

比較例	化合物No.	初 期 -V L(V)	5万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
5	A	250	760	440
6	D	270	765	460

実施例 13～15

潤滑剤としてシリコン樹脂粉体(XC-99-501、東芝シリコン製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No.3, 56, 93を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し電位変化の測定を行った。その結果を第6表に示す。20万枚耐久後の画像は良好だった。

第 6 表

実施例	化合物No.	初 期 -V L(V)	20万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
13	3	135	675	190
14	59	145	680	190
15	93	145	690	195

第 8 表

実施例	化合物No.	初 期 -V L(V)	20万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
16	3	140	670	190
17	45	145	680	185
18	86	150	695	190

比較例 9, 10

実施例16～18のスチルベン系化合物に代えて比較例1～3に記載のスチルベン系化合物C, Fを用いる以外は実施例16～18と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第9表に示したが、比較例1～3と同様に感度的にも満足のいくものではなく、2万枚耐久程度からカブリが発生した。

第 9 表

比較例	化合物No.	初 期 -V L(V)	5万枚後の電位	
			-V D(V)	-V L(V)
7	C	265	750	440
8	F	270	760	475

〔発明の効果〕

以上、本発明による如く、潤滑剤とスチルベン系化合物とを含有する感光層は高感度で残留電位が少なく、さらに帯電露光を繰り返した際の明部電位の上昇が小さく安定している。また、表面の耐久性も優れ、常に高品位の画像を得ることができる。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-113779

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)12月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/05	1 0 4 B		
	5/06	3 1 3		

発明の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-206571

(22) 出願日 昭和61年(1986)9月1日

(65) 公開番号 特開昭63-61256

(43) 公開日 昭和63年(1988)3月17日

審査前置に係属中

(71) 出願人 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 弘 正明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 木村 知裕

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 中川 勝

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

審査官 須磨 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

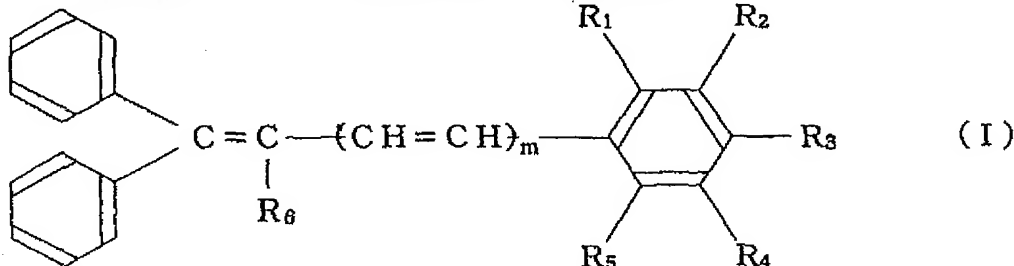
1

【特許請求の範囲】

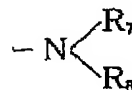
【請求項1】 基体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層にフッ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコン樹脂粉体お*

2

* よびフッ化カーボン粉体からなる群より選ばれる少なくともひとつの潤滑剤、および下記一般式 (I) で示されるスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



【式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ および R_5 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または



(R_7 および R_8 はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアリール基を表わすか、あるいは R_7 と R_8 とが結合して環を形成してもよい。但し R_7 と R_8 とが共に水素原子となることはない。) を表わすか、あるいは、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 および R_1 と R_5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環またはヘテロ環を形成するのに必要な残基を表わす。 R_6 は水素原子、アルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表わす。 m は0又は1である。]

【請求項2】前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記感光層が電荷発生物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

【請求項4】潤滑剤を含有する表面層において、前記潤滑剤の含有率が1～50重量%である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野に広く用いることができる電子写真感光体に関するものであり、更に詳しくは高感度で耐久性の優れた電子写真感光体に関するものである。

【従来の技術】

電子写真感光体の光導電材料として、近年、種々の有機光導電材料の開発が進み実用化がなされているが、これらの感光体は一般的に耐久性が低いことが1つの大きな欠点である。耐久性としては、感度、残留電位、帯電能、画像ボケなどの電子写真物性面の耐久性、および摺擦による感光体表面の摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性に大別されるが、特に機械的耐久性に劣ることが感光体の寿命を決定する大きな要因となっており、機械的耐久性の優れた感光体の開発が望まれている。また、感光体の表面層は、特に高温下、コロナ帯電時に生ずるオゾンによって生成する低抵抗物質の付着、あるいはトナ*

*一のクリーニング不良に基づくファイルミグ、融着といった画質劣化を引き起こす要因を持っており、そのため前記の機械的耐久性とともに、各種の付着物に対する離型性も求められている。

このような要求を満たすために、即ち、摩耗やひっかき傷に対する機械的耐久性を向上し、更に離型性、撥水性も加え、トナー融着等を防止するために潤滑剤を感光体表面層に分散させると有効であることは公知である。

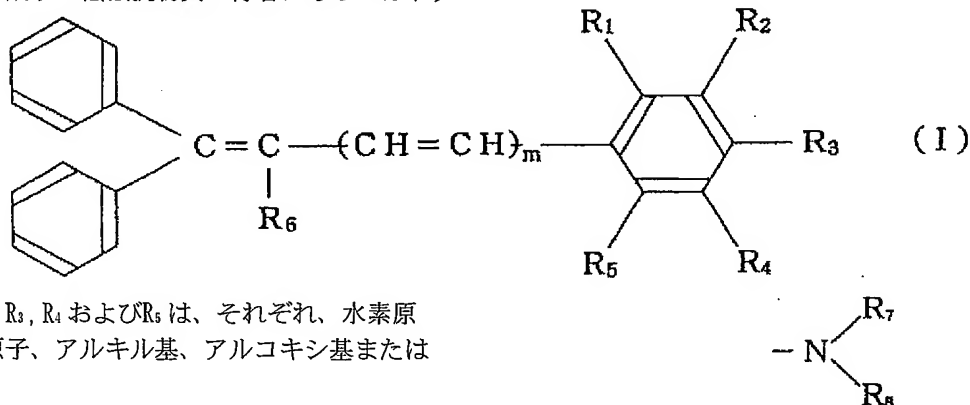
しかしながら、潤滑剤を表面層に分散させることによって光の透過率が減少したり、潤滑剤の分散性を改質するために補助的に用いる分散剤等の影響によって感度低下が引き起こされたり、また帯電露光を繰り返した際に明部電位が変動し安定性に欠けてしまう。などの問題が発生し、高耐久性でかつ高感度で繰り返し使用時に安定した特性を有する感光体の実用化が難しいのが現状であった。

【本発明が解決しようとする問題点】

本発明は前記の要求に応える高耐久性を有する電子写真感光体を提供するものである。即ち、本発明の目的は摺擦による表面の摩耗やひっかき傷の発生などに対して耐久性を有し、画像ボケのない高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的はクリーニング性が良好で感光体表面層へのトナー付着のない高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的はくり返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明は、基体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層にフッ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコーン樹脂粉体およびフッ化カーボン粉体からなる群より選ばれる少なくともひとつの潤滑剤、および下記一般式(I)で示されるスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

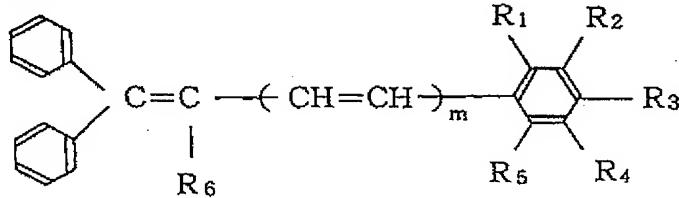


【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または

れていてもよいアラルキル基またはアリール基を表わすか、あるいは R_1 と R_2 とが結合して環を形成してもよい。但し R_1 と R_2 とが共に水素原子となることはない。)を表わすか、あるいは、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 および R_4 と R_5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環またはヘテロ環を形成するのに必要な残基を表わす。 R_6 は水素原子、アルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表わす。 m は0又は1である。]

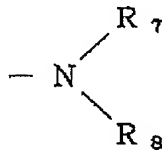
本発明に用いられる潤滑剤は、電子写真感光体の感光層に含有されることによって感光層の潤滑性を付与させて、その結果、摺擦による摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性を向上させ、また各種付着物に対する離型性を付与できる。また本発明に用いられるスチルベン系化合物は、高感度で帯電露光を繰り返した際の明部電位の安定性に寄与できる、そしてこれらを組み合わせることによって初めて高耐久性の感光体の実用化が可能になった。

本発明に用いる潤滑剤は、フツ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコン樹脂粉体等の潤滑性樹脂粉体およびフツ化カーボン粉体であり、摩擦係数、撥水性、離型性の点から特にフツ素系樹脂粉体が好ましい。フツ素系樹脂粉体としては、例えば四フツ化エチレ*



(I)

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子（フツ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、又は



（ R_7 及び R_8 はそれぞれ水素原子、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等）、置換されていてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等）又はアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）を表わすか、あるいは R_7 と R_8 とが結合して環（例えばピペリジン環、ピロリジン環またはモルホリン環等）を形成してもよい。但し R_7 と R_8 とが共に水素原子となることはない。 R_7 及び R_8 で表わされるアラルキル基及びアリール基を置換する原子又は基としては、例えばフツ素原子、塩素原

* ン樹脂粉体、三フツ化塩化エチレン樹脂粉体、六フツ化エチレンプロピレン樹脂粉体、フツ化ビニル樹脂粉体、フツ化ビニリデン樹脂粉体、フツ化二塩化エチレン樹脂粉体、およびそれらの共重合体粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特に四フツ化エチレン樹脂粉体、フツ化ビニリデン樹脂粉体が好ましい。

また、ポリオレフィン系樹脂粉体としては、例えばポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体、ポリブテン樹脂粉体、ポリヘキセン樹脂粉体などのホモポリマー樹脂粉体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体などのコポリマー樹脂粉体、これらとヘキセンなどの三元共重合体樹脂粉体、更にこれらの熱変成物の如きポリオレフィン系樹脂粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特にポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体が好ましい。

樹脂の分子量や粉体の粒径は適宜選択することができるが、粒径に関しては $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明に用いるスチルベン系化合物は、下記一般式〔I〕で示される。

一般式

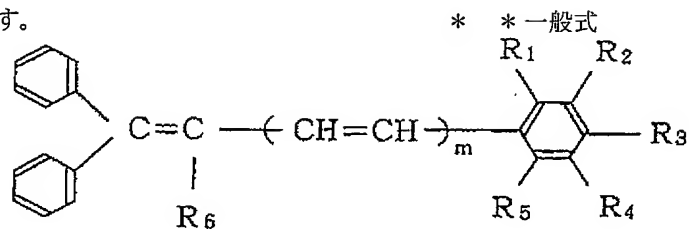
30 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。)を表わすか、あるいは、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 及び R_4 と R_5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環（例えばナフタレン環、アントラセン環等）又はヘテロ環（例えばカルバゾール環、ベンズカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ベンゾナフトフラン環等）を形成するのに必要な残基を表わす。

40 R_6 は水素原子、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）又は置換されていてもよいフェニル基を表わす。このフェニル基を置換する原子又は基としては、例えばフツ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。

m は0又は1である。

50 前記一般式〔I〕で示されるスチルベン系化合物の具体


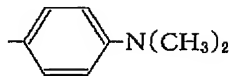
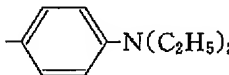
例を第1表に示す。

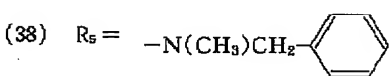
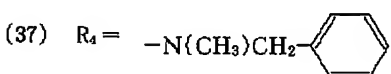
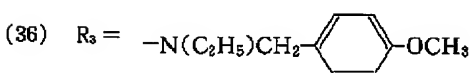
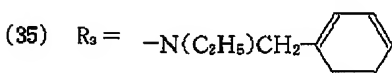
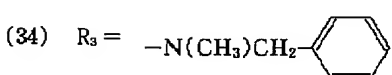
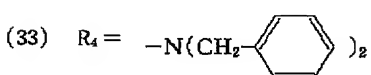
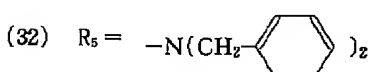
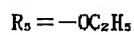
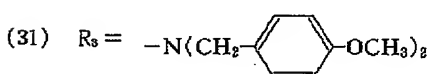
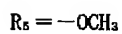
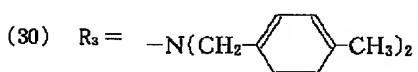
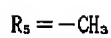
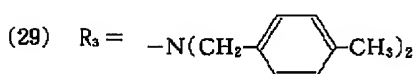
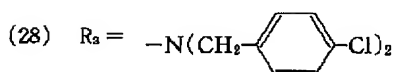
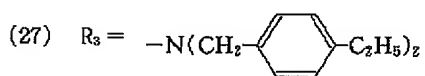
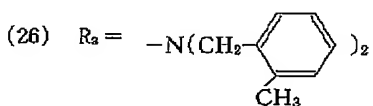
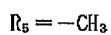
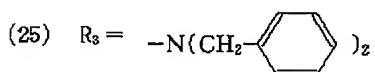
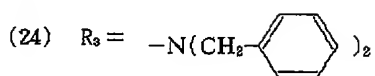
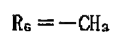
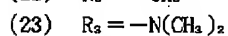
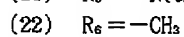
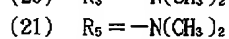
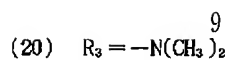


(I)

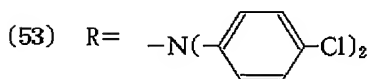
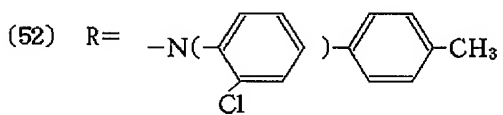
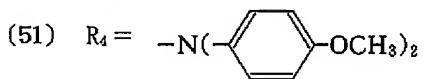
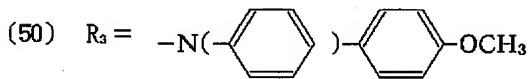
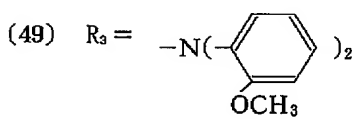
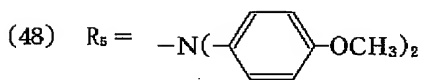
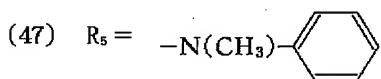
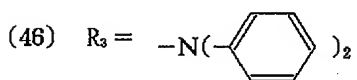
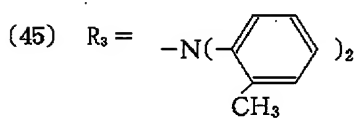
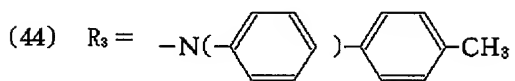
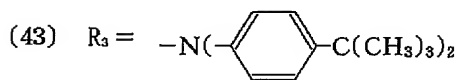
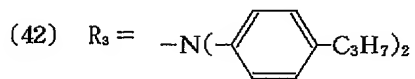
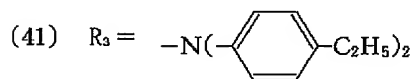
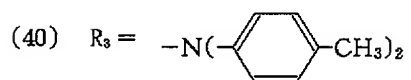
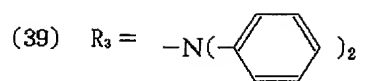
第 1 表

$m=0$ の場合(下記に記述のないRは-Hを表わす)

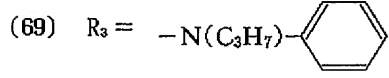
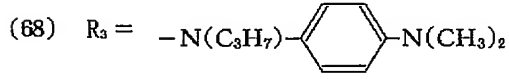
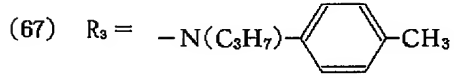
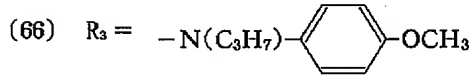
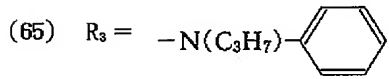
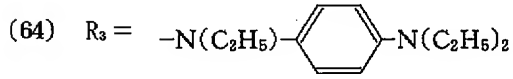
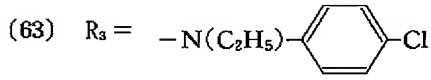
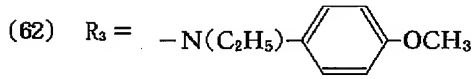
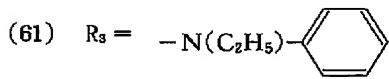
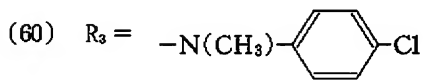
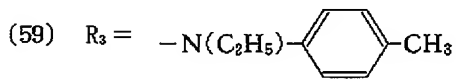
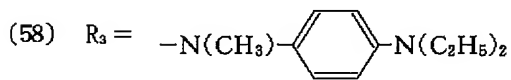
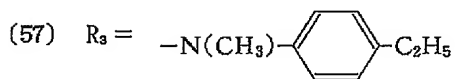
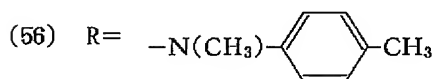
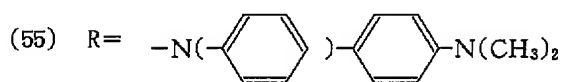
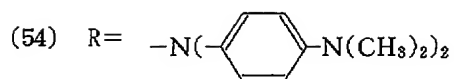
- | | |
|--|---|
| (1) $\text{R}_3 = -\text{CH}_3$ | $\text{R}_5 = -\text{CH}_3$ |
| (2) $\text{R}_3 = -\text{CH}_3$ | |
| (3) $\text{R}_5 = -\text{OC}_2\text{H}_5$ | |
| (4) $\text{R}_3 = -\text{OCH}_3$ | |
| (5) $\text{R}_3 = -\text{OCH}_3$ | $\text{R}_5 = -\text{OCH}_3$ |
| (6) $\text{R}_3 = -\text{Cl}$ | |
| (7) $\text{R}_6 = $  | |
| (8) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_4 = -\text{CH}_3$ |
| (9) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{C}_2\text{H}_5$ |
| (10) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{Cl}$ |
| (11) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_4 = -\text{Cl}$ |
| (12) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{OCH}_3$ |
| (13) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{OC}_2\text{H}_5$ |
| (14) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring} \rangle)_2$ | $\text{R}_4 = -\text{OCH}_3$ |
| (15) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{-} \langle \text{phenyl ring with CH}_3 \text{ at para position} \rangle)_2$ | |
| (16) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{R}_6 = $  |
| (17) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{R}_6 = $  |
| (18) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{Cl}$ |
| (19) $\text{R}_3 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{R}_5 = -\text{CH}_3$ |

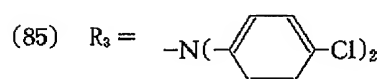
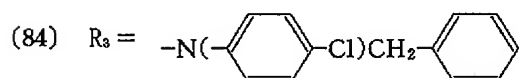
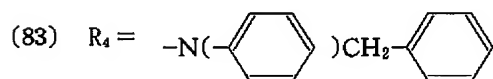
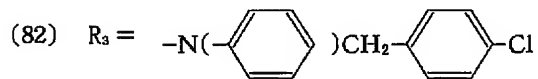
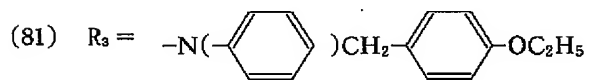
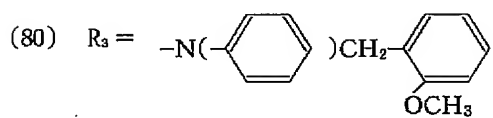
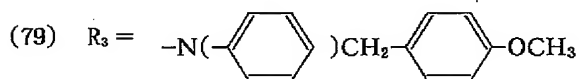
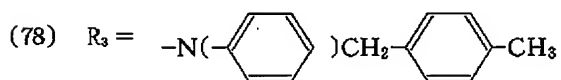
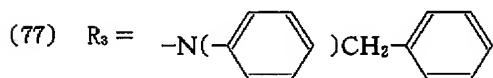
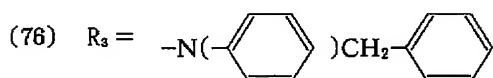
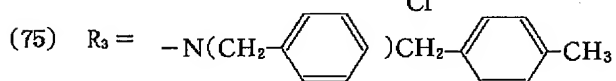
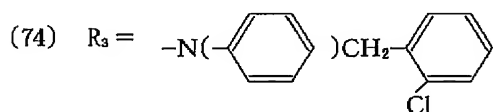
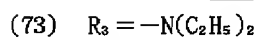
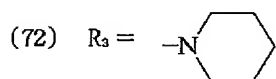
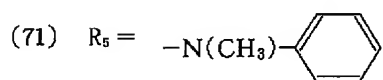
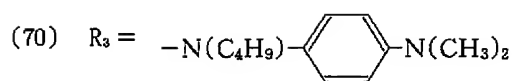


11

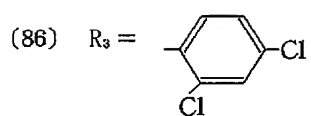


13

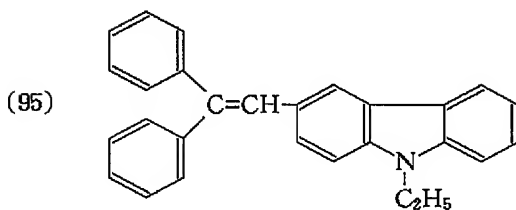
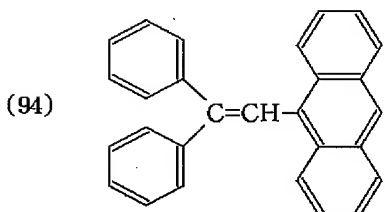
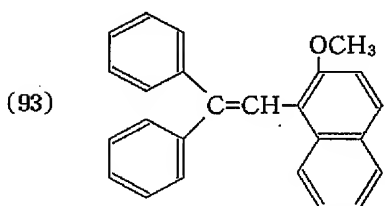
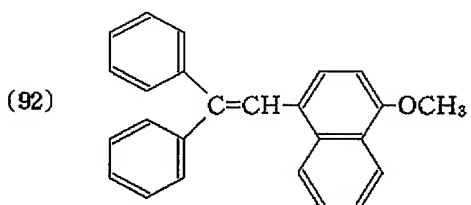
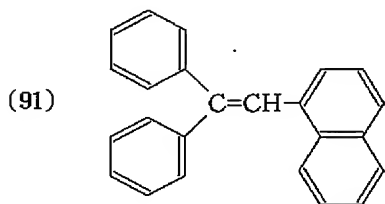
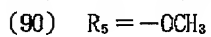
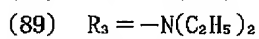
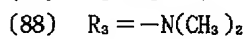
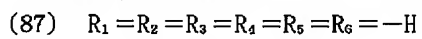


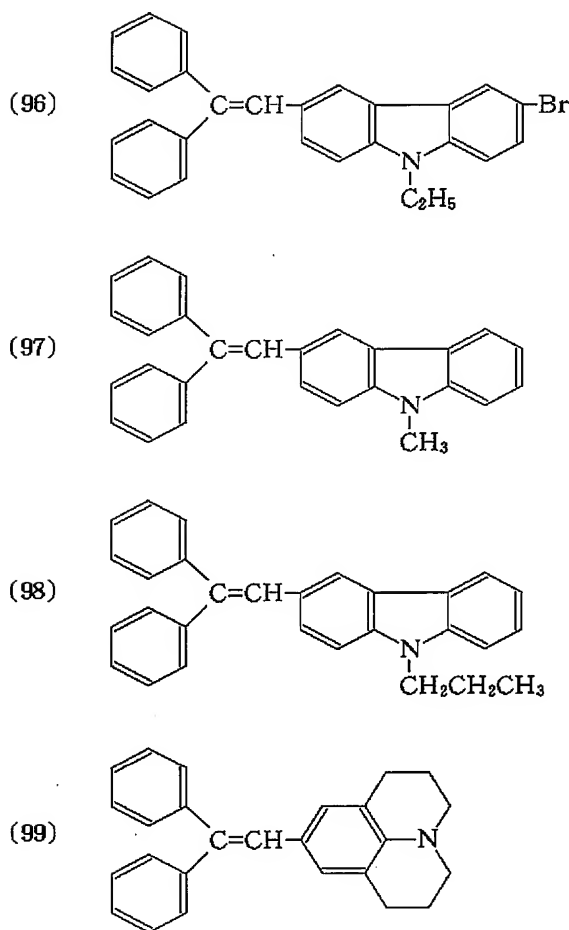


17



m=1の場合(下記に記述のないRは-Hを表わす)





ところで、スチルベン系化合物はそれ自身では低分子量で成膜性がないため、感光層を形成するには、成膜性を有する樹脂をバインダーとして併用して使用される。バインダー樹脂は成膜性のある高分子化合物であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キャリア輸送を妨害しないことなどの点からポリメタクリル酸エステル類、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエテル、ポリスルホンなどが好ましい。

このバインダー中に分散される潤滑剤の含有率は、表示層改質効果、光透過性、キャリア移動性などの点から、潤滑剤が含まれている感光層の重量分率で1~50重量%が適当であり、特に2~15重量%が好ましい。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、銅、ステンレス、バナジウム等を用いることができ、その他にアルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着法によって被膜形成した層を有するプラスチックを適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチック等を用いることができる。

基体と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ

下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロール、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1 μ m~40 μ m、好ましくは、0.3 μ m~3 μ mが適当である。

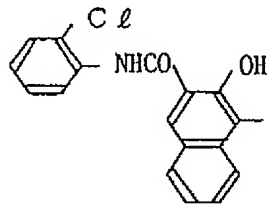
電荷発生物質としては、例えばセレン-テルル、ピリリウム、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

潤滑剤の分散法としては一般的な分散手段、即ち、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いることができる。適当な溶剤に溶解したバインダーに潤滑剤を加えた後、上記分散法により分散する。この分散液に、バインダーとスチルベン系化合物とを溶剤に溶解した溶液を適量混合し、潤滑剤とスチルベン系化合物を含有する表面塗布液を得る。

塗工は、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法等の公知のコーティング法を用いて行なえばよ

い。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃で5分～2時間の範囲の時間で静止または送風下で行なうことができる。

以下実施例にて本発明を詳しく説明する。



次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部（重量部、以下同様）、ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBXL、積水化学製）6部およびシクロヘキサノン100部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン50～100（適宜）部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の乾燥をして0.15μm厚の電荷発生層を形成した。

次に潤滑剤としてフッ素系樹脂粉体であるポリ四フツ化エチレン粉体（商品名：ルブロンL-2ダイキン工業製）、電荷輸送物質として前記スチルベン系化合物No. 1、結着剤バインダーとしてビスフエノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を用意した。そしてポリカーボネート樹脂20部と前記スチルベン系化合物20部をシクロヘキサノン100部に溶解し、これに前記ポリ四フツ化エチレン粉体6部を加え、ステンレス製ボールミルで50時間分散し、その後THF20部を加えて電荷輸送塗布液を調整した。この液を前記電荷発生層上に塗布し、100℃90分熱風乾燥して20μm厚の電荷輸送層を形成した。この様に製造した感光体をキヤノン製複写機NP-3525に装着し、暗部電位 V_0 が700Vになる様に調整後3.5ルツクス・秒の露光を与えた時の電荷 V_L を測定した。その後、20万枚の耐久試験を行ない、暗部電位 V_0 、明部電位 V_L の変化を測定した。第2表に結果を示す。又、同時に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等による画像汚染は発生せず、常に鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量は1.5μmであった。

実施例2～6

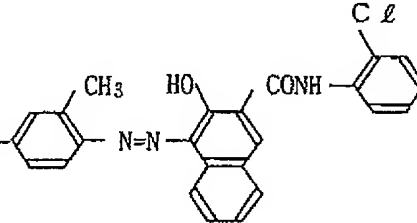
実施例1のスチルベン系化合物に代えて、第1表に示したスチルベン系化合物（No. 17, 50, 71, 90, 98）を用いて、他は同様にして感光体を製造し、同様にして評価を行なった。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であった。

実施例7, 8

実施例1のポリ四フツ化エチレン粉体に代えてポリフツ化ピリデン粉体（カイナK-301F、ペンワルド製）を用い、スチルベン系化合物具体例No. 1のスチルベン系化合物に代えて第1表に示すスチルベン系化合物No. 40, 93を用いて他は同様にして感光体を製造、評価した。電位変

* 実施例1

80φ×360mmのアルミニウムシリンダを基体とし、これにポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-8000、東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μm厚の下引き層をもうけた。



化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であり膜厚減少量も2μm以内であった。

第 2 表

実施例	化合物No.	初期 - V_L (V)	20万枚後の電位	
			- V_0 (V)	- V_L (V)
1	1	150	680	185
2	17	155	680	190
3	50	165	695	190
4	71	165	675	195
5	90	140	680	170
6	98	145	685	180
7	40	145	690	170
8	93	150	690	185

実施例9

実施例1で用いたジスアゾ顔料10部、ビスフエノールA型ポリカーボネート（商品名：ユーピロンS-2000、三菱ガス化学製）10部およびジクロルメタン50部、テトラヒドロフラン50部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。

次に前記ポリカーボネート樹脂20部とスチルベン系化合物No. 65の電荷輸送物質20部をジクロルメタン50部とテトラヒドロフラン50部の混合溶剤中に溶解し、これにポリ四フツ化エチレン粉体6部を加えステンレスボールミルで50時間分散した。この分散液を前述のジスアゾ顔料分散液液中加入し、感光材溶液を調整した。

この感光材溶液を実施例1と同様にして作成した下引き層上に塗布し100℃60分乾燥させ20μm厚の感光層を形成した。

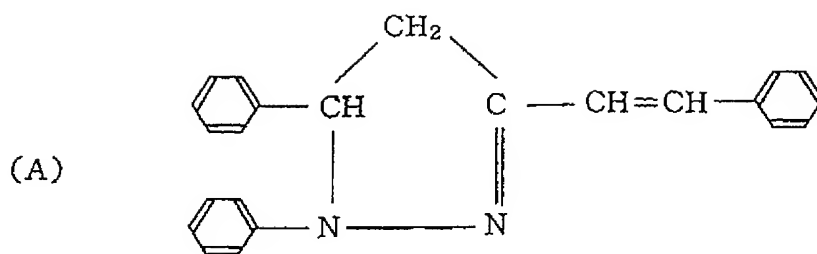
この感光体を実施例1と同様にして画像評価を行なったが、20万枚耐久後の画像は良好であった。

比較例1～7

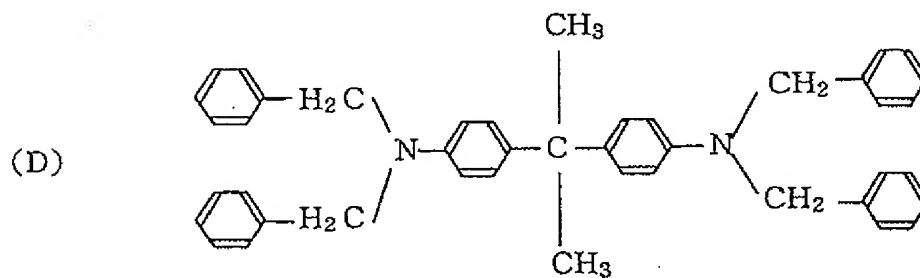
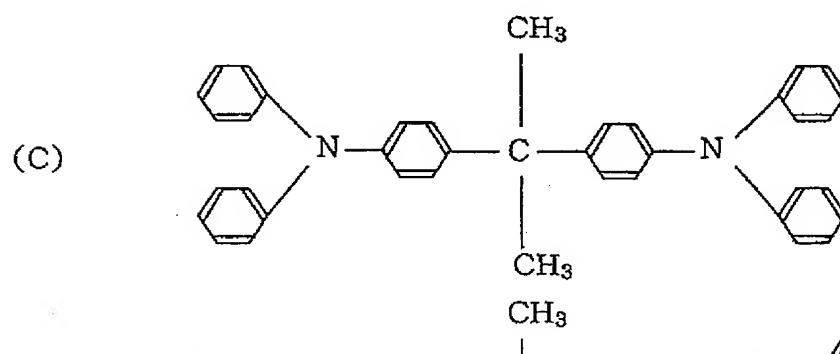
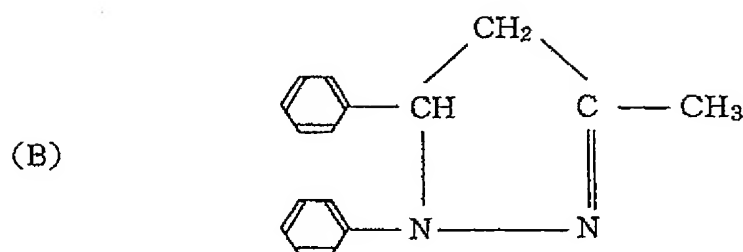
実施例1のスチルベン系化合物に代えて、下記A～Gの電荷輸送物質を用いて、他は同様にし

23
化合物Na

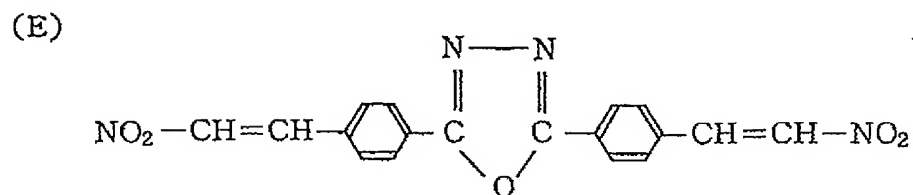
24



化合物Na



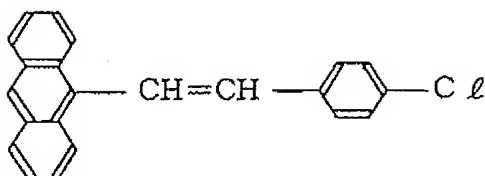
化合物Na



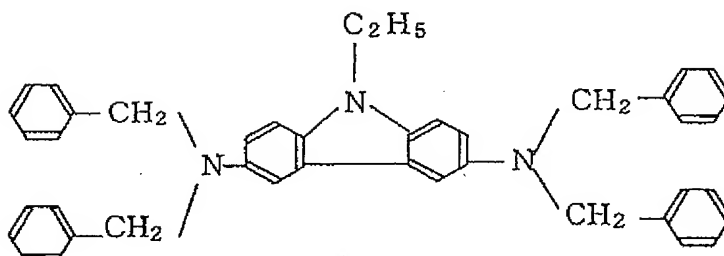
25

26

(F)



(G)



て感光体を製造した。測定結果を第3表に示したが、初期感度も低く、又耐久による V_L 変化が大きいため耐久2万枚程度から画像上にカブリが発生し始め5万枚で全面カブリとなったため、評価を打ち切った。但し、トナー融着やキズ等による画像汚染は全く認められなかった。比較例8

スチルベン系化合物No. 25、10部 ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）10部をシクロヘキサノン70部に溶解、電荷輸送層溶液を調整した。次にこの溶液を実施例1と同様にして作成した電荷発生層上に塗布し、100℃90分熱風乾燥して20 μ m厚の電荷輸送層を形成した。この様に製造した感光体を実施例1と同様に評価を行なった（第3表）が、実施例1～8の感光体に比較し感光体の膜厚減少量が大きいため耐久とともに V_b の低下、 V_L のアツプがおこり、耐久5万枚程度で画像にカブリが発生した。この時の膜厚減少量は5 μ mであった。又、耐久2万枚ごろからドラム傷がつきはじめ、それを原因とするトナー融着がおこり、画像上に黒スジが発生した。

第 3 表

比較例	化合物No.	初期 $-V_L$ (V)	5万枚後の電位	
			$-V_b$ (V)	$-V_L$ (V)
1	A	245	765	445
2	B	260	770	455
3	C	270	755	470
4	D	265	760	460
5	E	240	760	440
6	F	285	750	480
7	G	270	770	465
8	25	150	605	310

実施例10～12

潤滑剤としてポリオレフィン系樹脂粉体であるポリエチレン粉体（商品名：フローセン13142製鉄化学製）、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No. 2、35、82、結着

剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を用いて、実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化を測定した。その結果を第4表に示す。また、同時に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等による画像汚染は発生せず常に鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量は2 μ mであった。

第 4 表

実施例	化合物No.	初期 $-V_L$ (V)	20万枚後の電位	
			$-V_b$ (V)	$-V_L$ (V)
10	2	150	675	190
11	35	145	680	190
12	82	155	680	195

30 比較例9および10

実施例10～12のスチルベン系化合物に代えて比較例1および4で用いた電荷輸送物質A、Dを用いる以外は実施例10～12と同様な方法で感光体を製造した。電位変化の測定結果を第5表に示したが、比較例1～7と同様に初期感度も低く、耐久による V_L 変化が大きいため、耐久2万枚程度からカブリが発生した。

第 5 表

比較例	化合物No.	初期 $-V_L$ (V)	5万枚後の電位	
			$-V_b$ (V)	$-V_L$ (V)
9	A	250	760	440
10	D	270	765	460

実施例13～15

潤滑剤としてシリコーン樹脂粉体（XC-99-501、東芝シリコーン製）、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No. 3、56、93を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し電位変化の測定を行った。その結果を第6表に示す。20万枚耐久後の画像は良好だった。

第 6 表

実施例	化合物Na	初期 -V _L (V)	20万枚後の電位	
			-V _b (V)	-V _L (V)
13	3	135	675	190
14	56	145	680	190
15	93	145	690	195

比較例11および12

実施例13～15のスチルベン系化合物に代えて比較例2および5で用いた電荷輸送物質B, Eを用いる以外は実施例13～15と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第7表に示したが、比較例1～7と同様に感度的にも低く、2万枚程度からカブリが発生した。

第 7 表

比較例	化合物Na	初期 -V _L (V)	5万枚後の電位	
			-V _b (V)	-V _L (V)
11	B	265	775	450
12	E	255	770	440

実施例16～18

潤滑剤としてフッ化カーボン（ダイキン工業製）、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No. 3, 45, 86を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化の測定を行った。その結果を第8表に示す。20万枚耐久後の画像は良好であった。

第 8 表

実施例	化合物Na	初期 -V _L (V)	20万枚後の電位	
			-V _b (V)	-V _L (V)
16	3	140	670	190
17	45	145	680	185
18	86	150	695	190

比較例13および14

実施例16～18のスチルベン系化合物に代えて比較例3および6で用いた電荷輸送物質C, Fを用いる以外は実施例1*

* 6～18と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第9表に示したが、比較例1～7と同様に感度的にも満足のいくものではなく、2万枚耐久程度からカブリが発生した。

第 9 表

比較例	化合物Na	初期 -V _L (V)	5万枚後の電位	
			-V _b (V)	-V _L (V)
13	C	265	750	440
14	F	270	760	475

〔発明の効果〕

以上、本発明による如く、潤滑剤とスチルベン系化合物とを含有する感光層は高感度で残留電位が少なく、さらに帯電露光を繰り返した際の明部電位の上昇が小さく安定している。また、表面の耐久性も優れ常に高品位の画像を得ることができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 田中 成人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 当麻 均
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 久村 正文
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

- (56) 参考文献 特開 昭57-35863 (J P, A)
特開 昭59-68748 (J P, A)
特開 昭57-26854 (J P, A)
特開 昭51-120731 (J P, A)
特開 昭57-35863 (J P, A)
特開 昭58-198043 (J P, A)
特開 昭58-198425 (J P, A)